

POWERED BY **Dialog**

Fine polyvinyl alcohol fibre sheet - consists of continuous PVA fibres intertwined to provide specified openings area

Patent Assignee: KURARAY CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 63145465	A	19880617	JP 86289965	A	19861204	198830	B
JP 91079467	B	19911218	JP 86289965	A	19861204	199203	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 86289965 A (19861204)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 63145465	A		5		

Abstract:

JP 63145465 A

The fibre sheet in thin film consists of continuous PVA fibres having a dia. of below 1 micron and intertwined so that openings between fibres may have an area of below 1 square micron.

In the prepn., spinning soln. of PVA is extruded through projecting nozzles electrified at voltage of at least 6 KV so that the spinning soln. may be formed into fine fibres under the action of electric field. The spun fibres are laid on a conveyor and are intertwined. Conc. of spinning soln. is at least 1wt.% and is controlled to satisfy the equation (I) (where X = concn. of spinning soln.; P = average polymerisation degree of PVA). Solvent for spinning soln. is water.

The projecting spinning nozzles are arranged in a line, in parallel or in zigzag configuration at equal intervals at right angle to running direction of sheet.

0/3

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 7575305

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-145465

⑬ Int. Cl.⁴

D 04 H 3/00
3/03

識別記号

庁内整理番号

D-6844-4L
A-6844-4L

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリビニルアルコール系微細繊維シート状物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-289965

⑰ 出 願 昭61(1986)12月4日

⑱ 発 明 者 松 尾 義 輝 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑲ 発 明 者 山 口 新 司 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

ポリビニルアルコール系微細繊維シート状物
及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維直径が1ミクロン以下の連続した微細繊維が相互に横層交差してなり、繊維間の開口部が1平方ミクロン以下である薄膜状のポリビニルアルコール系微細繊維シート状物。

(2) 紡糸原液を吐出するノズルを1ホール毎に突出させた口金に6KV以上の電圧を印加し、前記ノズル孔部より流出させる紡糸原液を帯電させて、該紡糸原液を高電界の作用で微細繊維化するに際し、ポリビニルアルコール系紡糸原液の濃度Xを、Yのポリビニルアルコールの平均重合度 \overline{P} との関係において、下記(1)式で表わされる範囲に調整して紡出することを特徴とするポリビニルアルコール系微細繊維シート状物の製造方法

$$21.5 - 5 \cdot \log \overline{P} \leq X \text{ wt\%} \leq 51.9 - 11.8 \cdot \log \overline{P} \quad \cdots \cdots (1)$$

(3) 突出させた口金は交互に等間隔でシート進行方向に直角に1列もしくは平行多数列、あるいは千鳥足状多数列配置し、原液の溶媒が水であることを特徴とするポリビニルアルコール系微細繊維シート状物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高電圧を利用して紡糸したポリビニルアルコール系微細繊維の緻密かつ均一な薄膜状シート状物及びその製造方法に関するものである。(従来の技術)

微細繊維を得る方法は高速紡糸や複合紡糸など各種あるが、シート状に得るにはメルトブローンのように強い熱風により吹き飛ばす方法があり、ナイロン、ポリプロピレン、ポリエステル等熱溶解性ポリマーに用いられている。しかし繊維直径は平均して1ミクロン(μ)前後にはなるものの、そのパツキの巾が大きく、かつまた空気流に依存するため薄膜シート状に得るには、繊維の存在密度に疎密があり、均一薄膜状のシートは得られな

かつた。

1 μ 以下の微細の微細繊維からなる均一かつ緻密な平面シート状物はフィルター分野やメデイカル分野に強いニーズがあるにもかかわらず、1 μ 以下という細さでかつ1 μ^2 以下の細かな開口部を有する均質なシート状物は得られておらずその要求に答えられていなかった。

一方高電圧を利用して微細繊維を得る方法は特公昭48-1466号公報に開示されているが、ポリマーがアクリロニトリルに関するものであり、繊維直径や、繊維の均斉さ及び得られたシート中の繊維間の均一性を制御するため条件については開示されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

前透過防止や、抗原、抗体等蛋白質の高分子粒子を捕える薄膜状シート状としては、繊維直径が1 μ 以下で開口部が1 μ^2 以下という均質な構造が要求されるが、従来技術においては、これに合致する繊維状構造物を得ることができなかつた。

本発明は上記のような繊維状構造物を得んとす

紡糸ノズルから吐出された紡糸液が帯電分裂され、ついで電場により液滴の一点からファイバーが連続的に引き出され分割された繊維が多数拡散する。PVAの濃度が10%以下であつても溶解は繊維形成と細化の段階で乾燥しやすく、突出したノズルより数cm～数十cm離れた接地された捕集用ベルトあるいはシートに堆積する。堆積と共に半乾燥繊維は微膨脹し、繊維間の移動を防止し、新たな微細繊維が逐次堆積し、緻密なシートとなる。

この時の繊維形成と細化及び半乾燥で繊維間が微膨脹する好適な条件はポリマーの中でもPVAが一番好ましい結果となり、またそのPVAの溶解濃度も依存し、しかも濃度はポリマーの重合度にも大きく依存することが判明したものである。これは従来のPVAの乾式紡糸の濃度範囲とは著しく異なる領域であることがわかつた。紡糸原液の加熱は50℃以上200℃以下が望ましく、PVAの重合度が濃度によつても変化するが、紡出の安定性を見ながらコントロールするのが望ましい。特に重要であつたのは、後述する如く、PVAの重合度に

るものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、ポリビニルアルコール(PVA)を用いて鋭意検討した結果、繊維直径や繊維の均斉さ、及び得られたシート中の繊維間の均一性が紡糸原液の濃度に極めて依存性の高いことを発見した。しかもその濃度はポリマーの重合度に依存し、上述の如き本発明の目的の繊維状構造物を得るためには、ポリビニルアルコールの紡糸原液濃度を重合度に応じて定められた範囲に調整する必要があることが解つた。即ちポリマーとしてPVAもしくは変性PVAを用い、溶剤として水および/または水に有機溶剤、アルカリ、酸を加えたものを用い、これにPVAもしくは変性PVAを溶解し、均一に粒状ゲル物を無くして溶解したものを高温に保持された状態で紡糸原液とする。加熱紡糸原液を紡糸ノズルから吐出させる場合、ノズルを1ホール毎に突出させた口金とし、これに6KV以上好ましくは10KV以上の直流高電圧もしくは陰陽片側のパルス波高電圧をかける。これにより、

応じて原液溶解濃度を定める必要があり、PVAの平均重合度を \overline{P} (様田式による)とすると、好ましい溶解濃度X wt%は、 $21.5 - 5 \log \overline{P}$ より大きく、 $51.9 - 11.8 \log \overline{P}$ より小さい範囲でしかも少くとも1 wt%より高いポリマーの溶解濃度である。上記濃度のPVAによつて微細繊維の緻密なシート状物が得られたものである。

PVA繊維が半乾燥状態で堆積しシートの微細開口部をうずめて開口部が1 μ^2 以下となるには紡出原液の吐出量を極力低目にすることが好ましく1.5 ~ 0.05 g/cm² · min (面積: ノズル口内断面積)とするのが良く、大きくすると微細化の範囲から逸脱すると共に斑を生じやすくなる。シート状物の形成を早めるため吐出量を多くすると繊維直径が1 μ 以上の太い繊維が混じり繊維間の開口部が1 μ^2 より大となるためメデイカル用フィルターとして透過防止性が不良となり不適であつた。特に蛋白質分離フィルターとしての性能が不十分となり使用することができなかつた。

ここで用いられるPVA系ポリマーとしては、水

溶性のものであればいずれでも良く、通常の PVA の他にカルボキシル基変性 PVA、スルホン酸基変性 PVA、リン酸基変性 PVA 等のアニオン変性 PVA またはカチオン変性 PVA あるいはエチレン、長鎖アルキル基を有するビニルエーテル、ビニルエステル、(メタ)アクリルアミド、アルファオレフィン等を共重合したもの、シラン変性したもの等、変性 PVA も使用できる。ポリマーを溶解する溶媒としては水の他にジメチルスルホキシド、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコール等有機溶媒を混合しても良く、必要に応じてホウ酸や苛性ソーダ等を添加しても良い。

以下図面の装置により本発明を説明する。

第 1 図において、PVA を溶解した紡糸原液はギヤーポンプ 1 により計量送液され、分配配流ブロック 2 により均一な圧力と液量となるように分配され口金部 3 に送られる。口金部では中空針状の 1 ホール毎に突出させた口金 4 が取り付けられ電気絶縁部 5 によつて電気が口金部 3 全体に洩れるのを防止している。導電材料で作られた突出した

口金 4 は無端コンベヤからなる形成シート引取り装置 7 の進行方向に直角方向に多数並列に垂直下向きに取りつけられ、直流高電圧発生電源の一方の出力端子を該突出した口金 4 に取り付け、各突出口金 4 は導線により印加を可能にしている。形成シート引取り装置の無端コンベヤにはアースをとつた導電性部材 8 が取付けられ、印加された電位が中和できるようになつている。口金部 3 より突出口金 4 に圧送された紡糸原液は帯電分裂されついで電場により液滴の 1 点からファイバーが連続的に引き出され分割された繊維が多数拡散し、半乾燥の状態で形成シート引取装置 7 に取付けられた導電性部材上に堆積し、微膠層が進み、シート引取り装置により移動され、その移動と共に次の突出口金の微細繊維の堆積をうけ、次々と堆積を繰返しながらかつ均一な薄膜状シートが形成される。得られたシートは必要により熱処理、強乾燥を加えてシートとして引取る。

第 2 図には PVA を用いた微細繊維の緻密かつ均一な薄膜シート状物の好適な例の走査型電子顕微

鏡写真¹を示す。繊維間の開口部とは走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて 10000 倍～30000 倍の写真により観察される繊維の存在の認められない部分を指し、その部分が $1\mu^2$ より越える場合がフィルター特性として不十分であると評価されている。また繊維直径とは繊維が 2～5 本膠着束になつても明らかに元の太さが認められる場合のその最小単位を指し、膠着後の太さではない。第 2 図の繊維の平均直径は約 0.2μ であり繊維間の開口部は最大 $0.8\mu^2$ であつた。

以下更に実施例により本発明を詳述する。

実施例

PVA の重合度 \overline{P} を 1700、3500、5000、12500、16200 と 5 種を用い、溶解濃度を各々変えて以下の条件で紡出した。得られた繊維直径とシートの開口部面積を調べた。

ノズル内径	0.5 mm ϕ
E P 加電圧	10 KV
ノズル吐出量	0.1 g/min

突出ノズル先端からアース金網面までの距離	50 mm
コンベヤ速度	10 cm/min

表 1

重合度 \bar{P}	1700	3500	5000	12000	16200
PVA濃度(%)	4	2	2	1	
繊維紡出性	$\Delta \sim \times$	$\Delta \sim \times$	\times	Δ	
繊維直径(μ)	0.1 μ	0.1	0.8	0.6	
最大繊維間開口部(μ^2)	0.8	0.9	1.1	1.4	
PVA濃度(%)	6	4	3	1.5	1
繊維紡出性	○	○	○	○	○
繊維直径(μ)	0.2	0.3	0.3	0.4	0.2
最大繊維間開口部(μ^2)	0.8	0.7	0.6	0.7	0.8
PVA濃度(%)	10	6	4	2	1.3
繊維紡出性	○	○	○	○	○
繊維直径(μ)	0.4	0.3	0.2	0.3	0.2
最大繊維間開口部(μ^2)	0.8	0.8	0.7	0.6	0.9
PVA濃度(%)	12	8	6	2.5	1.7
繊維紡出性	○	○	○	○	○
繊維直径(μ)	0.5	0.8	0.4	0.5	0.3
最大繊維間開口部(μ^2)	0.8	0.9	0.7	0.7	0.9
PVA濃度(%)	14	9	8	3	2
繊維紡出性	○	○	○	○	○
繊維直径(μ)	0.9	1.0	0.8	0.7	0.4
最大繊維間開口部(μ^2)	0.9	0.9	1.0	0.9	0.8
PVA濃度(%)	16	12	10	5	3
繊維紡出性	○	Δ	\times	\times	\times
繊維直径(μ)	1.2	1.8	1.6	1.3	2.9
最大繊維間開口部(μ^2)	1.5	2.7	2.3	1.9	5.0

繊維紡出性 ○良好
 Δ やや不調
 \times 粒状物あり不調

を示し第2図は本発明の微細繊維シート状物の
 10000倍の走査型電子顕微鏡写真、第3図はPVA
 の平均重合度とPVA濃度との相関図で好適な範囲
 を示した図である。

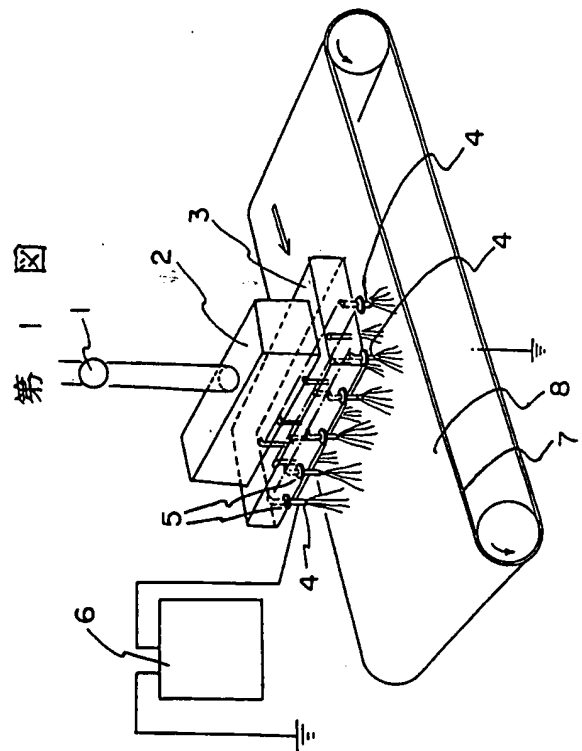
特許出願人 株式会社 クラレ
 代理人 井堀士 本多 堅

表1の結果を、ヨコ軸にPVAの平均重合度 \bar{P}
 (仮出式による)を対数にとりタテ軸をPVAの濃
 度をとつて、繊維紡出性が良好でかつ繊維直径が
 1 μ 以下でかつ繊維間の開口部が1 μ^2 以下となる
 ものを○印で、それらどちらかを越えるものや紡
 出性の不調なものを \times 印でプロットしたのが第3
 図である。この図よりPVAの平均重合度 \bar{P} と好適
 なPVA濃度の関係を導き出し、第3図の斜線の部
 分となることが明らかとなつた。なおPVAの重合
 度が500未満になると曳糸性が悪く不調であり、
 濃度が1%未満になると溶解の均一性の面で問題
 を生じたため、好ましい範囲から除外した。

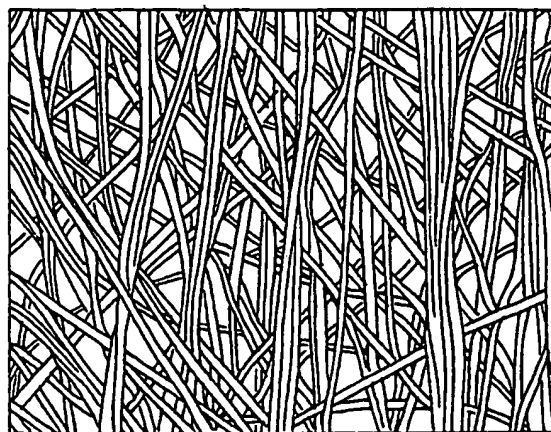
PVA重合度が低いと得られたシートの強度は低
 いものとなりがちであつたがPVAの重合度が高く
 になると、良好な微細繊維薄膜シートを得るための
 好適濃度範囲はせまくなるが得られたシートの強
 さや引裂けにくさが良くなるという特徴が認めら
 れた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための装置の概略図



第 2 図



$\text{mm} / \mu \times 10000$

第 3 図

